

① RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

⑪ N° de publication : 2 691 962  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)  
⑫ N° d'enregistrement national : 93 06743  
⑬ Int Cl<sup>5</sup> : C 04 B 40/04 , 41/46 , 24/08

⑫ DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

⑭ Date de dépôt : 04.06.93. ⑮ Priorité : 06.06.92 DE 4218772.	⑰ Demandeur(s) : SANDOZ (S.A.) — CH.
⑱ Date de la mise à disposition du public de la demande : 10.12.93 Bulletin 93/49. ⑲ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : <i>Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.</i> ⑳ Références à d'autres documents nationaux apparentés :	⑳ Inventeur(s) : Drs Josef Franz.  ㉑ Titulaire(s) :  ㉒ Mandataire : Sandoz Huningue S.A.

㉓ Inhibiteur d'évaporation pour mortier de ciment et béton.  
㉔ Les mélanges d'émulsions de paraffines aqueuses avec des émulsions correspondantes de résines hydrocarbonées, lorsqu'on les utilise comme inhibiteurs d'évaporation pour le mortier de ciment et le béton, commencent à s'altérer sous l'effet des influences atmosphériques après une courte période, mais ont surtout d'excellentes propriétés de barrière.

FR 2 691 962 - A1



La présente invention concerne un nouvel inhibiteur d'évaporation et son usage sur le mortier de ciment et le béton.

Il se peut que l'eau s'évapore dans le mortier ou le béton fraîchement coulé dans une mesure telle qu'il n'y en ait plus suffisamment pour assurer le durcissement. Il y a deux manières de remédier à ce problème qui consistent à ajouter de l'humidité à la surface du béton et à appliquer une couche barrière. La mise en place de la protection à l'égard du dessèchement devrait, si possible, se faire immédiatement après la coulée du béton ou du mortier, car des fissures de contraction peuvent rapidement se former dans le béton qui ne s'est pas encore solidifié, en particulier lorsqu'il y a exposition à des courants d'air. Le danger du dessèchement est particulièrement grand lorsque la température du béton est supérieure à celle de l'air environnant (par exemple, en hiver). La surface du béton doit donc être maintenue humide pendant une période allant jusqu'à 7 jours et même plus longtemps pour des ciments qui durcissent de manière particulièrement lente. Le maintien de l'humidité du béton pendant de longues périodes est une nécessité, en particulier, lorsque le béton doit répondre à des exigences particulières, par exemple, un faible taux de contraction, une certaine imperméabilité à l'eau, une résistance au sel du gel ou de la rosée, une résistance élevée aux abrasifs, etc.

Jusqu'à présent, on a utilisé pour post-traiter le béton des procédés variés qui ont divers avantages et divers inconvénients; comme exemples, on peut citer le post-traitement par application directe d'eau, le post-traitement par des couvertures qui sont maintenues humides, l'emploi de couvertures de foils et d'agents de post-traitement filmogènes. On connaît une série d'agents de post-traitement filmogènes auxquels on donne

X

couramment le nom de "composés de durcissement du béton". Ils sont souvent basés sur des solutions dans des solvants organiques ou des dispersions aqueuses de matières telles que des cires de paraffines et sont  
5 généralement appliqués par pulvérisation en sorte de couvrir une épaisseur suffisante. Habituellement, on ne peut effectuer la pulvérisation que lorsque la surface n'est que légèrement humide. A ce stade, cependant, une grande quantité d'eau s'est déjà évaporée. L'évaporation  
10 rapide du solvant ou la désémulsification de l'émulsion produit un film dense qui recouvre la surface du béton, mais qui n'est pas absorbé par lui et empêche, dans une grande mesure (selon l'indice de rendement du durcissement), l'évaporation de l'eau du béton.  
15 L'"indice de rendement du durcissement", une mesure de la capacité d'une matière à empêcher sa perte d'eau par évaporation, est défini par la British Ministry of Public Building and Works General Specification n° 201, annexe B. Le film protecteur "pourrit", c'est-à-dire se  
20 dégrade, éventuellement à la suite de l'influence des phénomènes atmosphériques, des intempéries et des effets mécaniques. L'endommagement mécanique du film doit être évité pendant au moins les sept premiers jours.

Les films de post-traitement qui ne sont pas  
25 dégradés (pourris) du tout par les intempéries ou qui ne le sont que très lentement peuvent altérer ou empêcher l'adhésion du plâtre, des finitions de planchers, des revêtements, des adhésifs, des peintures, etc qui peuvent être appliqués par la suite. Par ailleurs, l'emploi de  
30 solvants organiques inacceptables au point de vue de l'environnement, comme notamment le benzène, les hydrocarbures aromatiques et les hydrocarbures chlorés, est à éviter autant que possible et l'on doit utiliser des matières filmogènes qui témoignent d'une dégradation  
35 biologique rapide dans les systèmes aqueux.

**X**

Parmi les produits connus, diverses émulsions de paraffines aqueuses se sont révélées particulièrement favorables dans leur rapport qualité/prix. Cependant, ces produits ont l'inconvénient de pourrir de manière particulièrement lente, en particulier sur des surfaces de béton qui ne sont pas exposées au soleil ou à d'autres influences atmosphériques, et ils altèrent par suite l'adhésion du plâtre, des finitions de planchers, des revêtements, des peintures, etc. à appliquer par la suite.

Un objet de la présente invention est donc de développer des émulsions de paraffines qui commencent à se dégrader sous l'action des effets atmosphériques après une courte période seulement (mais plus de sept jours), décomposant ainsi le film et accélérant l'interaction de la paraffine sous l'action des effets atmosphériques.

On a à présent découvert que les émulsions de paraffines aqueuses qui contiennent également des résines hydrocarbonées naturelles ou synthétiques non seulement commencent à s'altérer sous l'effet des influences atmosphériques après une courte période, mais ont également d'excellents indices de rendement en tant qu'inhibiteurs d'évaporation.

La présente invention vise donc un composé de durcissement pour compositions à base de ciment, constitué d'un mélange d'au moins une émulsion de paraffine aqueuse et d'au moins une résine hydrocarbonée naturelle ou synthétique.

Par "émulsion de paraffine", on entend une émulsion aqueuse d'un alcane supérieur ayant un point de fusion supérieur à la température ambiante, qui, par séchage de l'émulsion, ne forme pas de film dans le sens où une peinture forme un film (se référer également à Römpp "Chemie Lexikon", 9ème édition (Thieme Verlag 1989), volume 1, page 102. L'émulsion

X

peut être stabilisée par des moyens appropriés quelconques, mais il est préférable d'utiliser un mélange de paraffines émulsionnées par voie anionique (point de fusion de 45-51°C) avec un calibre particulière inférieur à 2 micromètres. Comme exemples de telles émulsions de paraffine, on peut citer le Mobilcer 55 ou le Mulrex 62 de Mobil et l'UBATOL FPG 860 de Cray Valley.

Par "résine hydrocarbonée", on entend un composé appartenant à la classe des produits décrits dans l'"Encyclopedia of Chemical Technology", 3ème édition, volume 12, de Kirk Othmer, pages 852-869.

Ce sont des polymères thermoplastiques de bas poids moléculaire dérivant de différentes matières. Les résines hydrocarbonées préférées sont les résines appelées "terpène" et "pétrole" ainsi que les "résines issues de monomères purs" comme décrit dans la référence.

Comme exemples de résines hydrocarbonées naturelles et synthétiques convenant à la présente invention, on peut citer la résine d'huile de pin, la colophane, les résines synthétiques "Escorez" (marque déposée) de type n° 1000 d'Esso, la résine "Petrosin" (marque déposée) de Mitsui, la résine "Rosen" (marque déposée) de Faimel ou les résines Necires de diverses sociétés ainsi que leurs mélanges. Les matières actives sont des polymères thermoplastiques ayant un poids moléculaire inférieur à 2.000 qui forment des films denses à partir de solutions dans des solvants organiques (se référer également à Römpp, 9ème édition, volume 3, page 2291). Une matière particulièrement préférée est une résine d'huile de pin dispersée par voie anionique et stabilisée par de la caséine et qui est offerte par la société Krems Chemie (calibre particulière inférieur à 2 micromètres).

**X**

Les composants de paraffine et de résine hydrocarbonée sont présents selon un rapport pondéral en solide de 95:5 à 30:70, de préférence 70:30 à 50:50. La teneur en solide des émulsions peut varier dans une large  
5      plage pourvu que l'émulsion puisse être pulvérisée par les dispositifs habituels. En général, cette teneur est de 10 à 60 % en poids, de préférence entre 15 et 40 % en poids. Les émulsions ayant une teneur en solides inférieure peuvent devoir être pulvérisées plusieurs fois  
10     pour atteindre la quantité d'application requise (consommation de 80 g/m<sup>2</sup> à 250 g/m<sup>2</sup>).

En même temps que les composants de paraffine et de résine hydrocarbonée naturelle ou synthétique, d'autres constituants qui sont déjà connus comme  
15     inhibiteurs d'évaporation peuvent également être présents. Les constituants que l'on peut utiliser sont des émulsions de polymères synthétiques à base de divers produits chimiques, notamment des acétates de polyvinyle, des résines de styrène-butadiène, des résines de styrène-  
20     acrylate, divers copolymères d'acrylate ou d'autres résines (époxy), caoutchoucs et caoutchoucs chlorés ainsi que leurs mélanges, pourvu qu'ils soient compatibles avec la paraffine ou cire et la résine hydrocarbonée.

Les exemples comparatifs suivants illustrent les  
25     propriétés des inhibiteurs d'évaporation classiques.

#### Exemple témoin 1

Inhibiteur d'évaporation à base de colophane et de white spirit, 25 % de solides, pouvoir couvrant de 180  
30     g/m<sup>2</sup>, indice de rendement selon les directives autrichiennes RVS 11,064; 95,9 %.

#### Exemple témoin 2

Emulsion de paraffine ("Mobilcer" (marque  
35     déposée) 55 de Mobil), anionique non ionogène, 20 % de

X

solides, pouvoir couvrant de 100 g/m», indices de rendement, lorsque l'émulsion est appliquée immédiatement après la coulée de la surface de béton : 24,2 %, lorsqu'elle est appliquée 2 heures après la coulée de la surface de béton : 86,9 %. Cette valeur dépasse l'exigence minimum de 85 %.

#### Exemple témoin 3

Emulsion de paraffine ("UBATOL" (marque déposée) FPG 860 de Cray Valley), anionique non ionogène, 20 % de solides, pouvoir couvrant de 100 g/m», indices de rendement lorsqu'elle est appliquée immédiatement après la coulée du béton : 5,06 %, lorsqu'elle est appliquée 2 heures après la coulée du béton : 73,27 %.

#### Exemple témoin 4

Emulsion de résine KW ("SACOCELL" (marque déposée) 309 de la société Krems-Chemie), anionique, 30 % de solides, pouvoir couvrant de 100 g/m<sup>2</sup>, indices d'efficacité lorsqu'elle est appliquée immédiatement après la coulée du béton : 14,9 %, lorsqu'elle est appliquée 2 heures après la coulée du béton : 8,53 %.

Avec les résultats de ces exemples témoins à l'esprit, on s'attendrait à obtenir, lorsqu'on utilise des mélanges d'émulsions de paraffine et d'émulsions de résine hydrocarbonée, une réduction de l'indice de rendement relativement bon de l'émulsion de paraffine. Cependant, on a découvert non sans surprise qu'il y avait une amélioration notable. Pour un système aqueux, il est également tout à fait surprenant que l'indice de rendement puisse être élevé à plus de 70 % lorsqu'il est appliqué immédiatement après la coulée du béton.

X

EXEMPLE 1

Mélange d'émulsion de paraffine comme dans l'exemple témoin 2 et d'une émulsion de résine hydrocarbonée comme dans l'exemple témoin 4 selon un rapport des teneurs en solides de 7:1, teneur en solides du produit mixte 20 %, pouvoir couvrant de 100 g/m<sup>2</sup>. Indice de rendement lorsqu'il est appliqué immédiatement après la coulée du béton : 56,2 %, indice de rendement lorsqu'il est appliqué 2 heures après la coulée du béton : 89,5 %.

EXEMPLE 2

Emulsion de paraffine comme dans l'exemple témoin 3 avec une résine hydrocarbonée comme dans l'exemple témoin 4, rapport de mélange et teneur en solides comme dans l'exemple 1, pouvoir couvrant de 100 g/m<sup>2</sup>. Indice de rendement lorsqu'elle est appliquée immédiatement après la coulée du béton : 46,40 %. Indice de rendement lorsqu'elle est appliquée 2 heures après la coulée du béton : 87,20 %.

EXEMPLE 3

Emulsion de paraffine comme dans l'exemple témoin 2 avec une résine hydrocarbonée comme dans l'exemple témoin 4, rapport de mélange des constituants secs de 1:1, teneur en solides de 20 %, pouvoir couvrant de 100 g/m<sup>2</sup>. Indice de rendement lorsqu'elle est appliquée immédiatement après la coulée du béton : 71,5 %, indice de rendement lorsqu'elle est appliquée 2 heures après la coulée du béton : 52,8 %.

EXEMPLE 4

50 parties d'eau sont mélangées à 38,88 parties d'une émulsion de paraffine (disponible dans le commerce sous le nom MULREX (marque déposée) 62 de MOBIL) et à





11,12 parties de l'émulsion de résine hydrocarbonée de  
l'exemple témoin 4 (l'émulsion étant disponible dans le  
commerce sous le nom de SACOCELL (marque déposée) 309 de  
Krems-Chemie). L'indice de rendement obtenu est de  
5 86,82 %. En comparaison, un mélange de 50 % d'eau et de  
50 % de MULREX 62 donne un indice de rendement de  
81,88 %.

10

15

20

25

30

35

**X**

## RE V E N D I C A T I O N S

1. Emulsions de paraffines aqueuses contenant des résines hydrocarbonées naturelles ou synthétiques à titre de composant additionnel.

2. Emulsions de paraffines aqueuses selon la revendication 1, caractérisées en ce que la paraffine est un alcane supérieur en  $C_{17-150}$  qui a un point de fusion supérieur à 25°C.

3. Emulsions de paraffines aqueuses selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles contiennent à titre de résine d'hydrocarbure de la résine d'huile de pin, de la colophane, de l'Escorez (ESSO), du Petrosin (MISUI), du Resen (FAIME), des Necires (diverses sociétés) ou des produits similaires.

4. Emulsions de paraffines aqueuses selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisées en ce qu'elles contiennent de la paraffine et une résine hydrocarbonée selon un rapport de 95:5 à 30:70, sur base de la substance sèche.

5. Emulsions de paraffines aqueuses selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisées en ce qu'elles ont une teneur en solides (de paraffine ou de cire et de résine hydrocarbonée) de 10 à 60 % en poids, de préférence de 15 à 40 % en poids.

6. Emploi des émulsions de paraffines aqueuses selon l'une quelconque des revendications précédentes à titre d'inhibiteurs d'évaporation pour le mortier de ciment et le béton.

7. Procédé de protection d'une composition à base de ciment vis-à-vis de l'évaporation comprenant les stades suivants :

- a) on applique la composition à base de ciment et
- b) on applique ensuite une émulsion de paraffine aqueuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.

X

8. Procédé selon la revendication 7 dans lequel l'application de l'émulsion se fait 1 à 8 heures après l'application de la composition à base de ciment.

5 9. Procédé selon la revendication 7 ou 8 dans lequel la composition à base de ciment est du béton ou du mortier de ciment.

10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, dans lequel la quantité d'émulsion est de  $80 \text{ g/m}^2$  à  $250 \text{ g/m}^2$  sur base de la surface de la matière à base de ciment à laquelle l'émulsion est appliquée.

11. Surface à base de ciment à laquelle on a appliqué une émulsion aqueuse selon les revendications 1 à 5.

15 12. Surface de ciment à laquelle on a appliqué  $80 \text{ g/m}^2$  à  $250 \text{ g/m}^2$  d'une émulsion aqueuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.

20

25

30

35

X